

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080629

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C08J 9/28  
// C08L 77:00

(21)Application number : 2001-016570

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 25.01.2001

(72)Inventor : NAKAYAMA KIMIO  
TSUNODA TAKEHISA  
YAO SHIGERU  
ASANO YUKIHIKO

(30)Priority

Priority number : 2000178043  
2000194155Priority date : 14.06.2000  
28.06.2000Priority country : JP  
JP

(54) POLYAMIDE POROUS SPHERICAL PARTICLE AND PROCESS FOR PREPARING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polyamide porous spherical particles having a specified particle diameter and a specified pore diameter and also a narrow particle diameter distribution, a large specific surface area and a high degree of crystallization and to provide a preparing process therefore.

SOLUTION: The polyamide porous spherical particles have a number-average particle diameter of 1-30  $\mu\text{m}$  and a BET specific surface area of 100-80,000  $\text{m}^2/\text{kg}$ , and the spherical particles are obtained in such that the mixing of (A) a solution of the polyamide and a solvent, (B) a non-solvent for the polyamide and (C) water results in the formation of a temporary homogeneous solution which is made to deposit a polymer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

for this on mechanical dispersion force, the particle might condense it and it might become a big and rough particle.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention aims at being the particle size of the specific range, and the porosity particle this whose particle it has particle size distribution, a pole diameter, and specific surface area comparatively, and is high crystallinity about the polyamide porosity spherical particle of uniform particle diameter.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention -- the number average particle diameter of 1-30 micrometers, and 100-80000m<sup>2</sup>/kg of BET specific surface areas -- it comes out and is a certain polyamide porosity spherical particle.

[0010] As for the porosity spherical particle of this invention, it is desirable that an average pole diameter is 0.01-0.2 micrometers.

[0011] As for the porosity spherical particle of this invention, it is desirable that porosity characteristics (RI) are 5-100.

[0012] The porosity spherical particle of this invention is crystallinity, and it is desirable that the degree of crystallinity measured by DSC is higher than 40%.

[0013] As for the porosity spherical particle of this invention, it is desirable that the ratios (PDI) of volume mean particle diameter to number average particle diameter are 1-1.5.

[0014] Moreover, after this invention forms a uniform solution temporarily by mixing the non-solvent (B) of a polyamide, and water (C) with the solution (A) which consists of a polyamide and its good solvent, it deposits a polymer and relates to the manufacture approach of the polyamide porosity particle characterized by obtaining a spherical particle.

[0015] Moreover, this invention relates to the manufacture approach of the polyamide porosity spherical particle characterized by the solvent of the solution (A) of a polyamide being aromatic alcohol.

[0016] This invention relates to the manufacture approach of the polyamide porosity spherical particle characterized by the solvent of the solution (A) of a polyamide being a formic acid.

[0017] It is related with the manufacture approach of a polyamide porosity particle that the aromatic alcohol system solution (A) of a polyamide is characterized by consisting of 0.1 - 30 % of the weight of polyamides, and 99.9 - 70 % of the weight of aromatic alcohol system solvents, as for this invention.

[0018] This invention relates to the manufacture approach of a polyamide porosity particle that the sum total weight rate of the non-solvent (B) and water (C) of a polyamide is characterized by being larger than the weight rate of the aromatic alcohol system solution (A) of a polyamide.

[0019] This invention relates to the manufacture approach of the polyamide porosity particle characterized by the rate of water (C) being 2 - 90 % of the weight to the sum total of the non-solvent (B) and water (C) of a polyamide.

[0020] This invention relates to the manufacture approach of the polyamide porosity particle characterized by the non-solvent (B) of a polyamide being fatty alcohol of 100 degrees C or less of boiling points.

[0021] This invention relates to the manufacture approach of the polyamide porosity particle characterized by the temperature of a polyamide solution being temperature lower than 10 degrees C.

[0022]

[Embodiment of the Invention] This invention has specific particle diameter and a specific pole diameter, has narrow particle size distribution, and relates to the large, high polyamide porosity spherical particle and its large manufacture approach of degree of crystallinity of specific surface area.

[0023] Well-known various things can be mentioned as a polyamide used for this invention. For example, it is obtained by the ring opening polymerization of cyclic amide, or the polycondensation of dicarboxylic acid and diamine. The crystalline polyamide obtained as a monomer by carrying out ring opening polymerization of the cyclic amide, such as epsilon caprolactam and omega-RAURO lactam, The polycondensation of amino acid, such as epsilon-

aminocaproic acid, omega-amino dodecanoic acid, and omega-amino undecanoic acid, Or oxalic acid, an adipic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, Dicarboxylic acid and a derivative, and ethylenediamine, such as 1 and 4-cyclohexyl dicarboxylic acid, The polycondensation of the diamines, such as a hexamethylenediamine, 1, 4-cyclohexyl diamine, m-xylylene diamine, pentamethylene diamine, and deca methylene diamine, is carried out, and it is obtained.

[0024] The crystalline polyamide of this invention is the crystalline polyamide which consists of homopolymers and these copolymers, or its derivative. Specifically, they are a polyamide 6, a polyamide 66, a polyamide 11, a polyamide 12, a polyamide 610, Polyamides 66/6T (T expresses a terephthalic-acid component), etc. Moreover, you may be the mixture of the above-mentioned polyamide. It is especially desirable, A polyamide 6 and a polyamide 66 are desirable.

[0025] The molecular weight of the polyamide of this invention is 2,000-100,000. It is 5,000-40,000 preferably.

[0026] The polyamide porosity particle of this invention is a spherical particle. At least 90 % of the weight in a porosity particle is a spherical particle preferably. It is an at least 98-% of the weight spherical particle still more preferably. When there are few spherical particles than 90 % of the weight, it is not sometimes desirable — the fluidity as a fine-particles ingredient is inferior.

[0027] The polyamide porosity spherical particle of this invention is a polyamide porosity spherical particle which are the number particle diameter of 1-30 micrometers, and 100-80000m<sup>2</sup>/kg of BET specific surface areas. Number average particle diameter is 1-25 micrometers preferably. If number average particle diameter is smaller than 1 micrometer, handling actuation will worsen. Moreover, if number average particle diameter is larger than 30 micrometers, for using for catalyst support etc., it is unsuitable.

[0028] The BET specific surface area of the polyamide porosity spherical particle of this invention is 100-80000m<sup>2</sup>/kg. It is 3000-40000m<sup>2</sup>/kg preferably [ it is desirable and ] to 1000-60000m<sup>2</sup>/kg and a pan. If specific surface area is smaller than 100m<sup>2</sup>/kg, since support capacity, such as a catalyst, will decline, it is not desirable. Moreover, it is it hard to deal with it that specific surface area is 80000m<sup>2</sup>/kg.

[0029] As for the average pole diameter of the porosity spherical particle of this invention, it is desirable that it is 0.01-0.2 micrometers. It is 0.02-0.1 micrometers still more preferably. If an average pole diameter is smaller than 0.01 micrometers, it will be hard coming to support a catalyst. If an average pole diameter is larger than 0.2 micrometers, since the support force of a catalyst becomes low, as support of a catalyst, the average pole diameter of the above-mentioned range is desirable.

[0030] As for the porosity characteristic (RI) of the polyamide porosity spherical particle of this invention, 5-100 are desirable. Porosity characteristics are 5-70 still more preferably. It is defined as what was displayed by the ratio of the specific surface area of a porous spherical particle here to the specific surface area of a spherical particle with the same smooth diameter as a porosity characteristic (RI). It can express with a degree type. If a porosity characteristic is smaller than 5, porous extent is too low and there is [ become empty and ] no effectiveness as support, such as a catalyst. If porosity is larger than 100, since a configuration will become unstable, to catalyst support, the above-mentioned range is desirable.

[0031]

[Equation 1]

$$RI = S / S_0$$

here, it is the specific surface area [m<sup>2</sup>/kg] of a spherical particle with smooth specific-surface-area [m<sup>2</sup>/kg] S<sub>0</sub>; same particle diameter. [ of RI; porosity characteristic and S; porosity particle ] S<sub>0</sub> can be calculated according to a degree type. That is, if consistency [ of the observed diameter d<sub>obs</sub> of a number average spherical particle [m], and a polyamide ] rho [kg/m<sup>3</sup>], the specific surface area S<sub>0</sub> of a smooth ball can be expressed with a degree type.

[Equation 2]

$$S_0 = 6 / (\rho d_{obs}) \quad [m^2 / kg]$$

Here, the consistency of a polyamide 6 and a polyamide 66 was made into 1230kg of crystal phases/, m3, and amorphism phase 1100 kg/m3.

[0032] Moreover, this invention relates to the polyamide porosity spherical particle whose polyamide is crystallinity. The porosity polyamide of this invention is crystallinity and the melting point is 110–320 degrees C. Preferably, it is 140–280 degrees C. Thermal stability will become low if the melting point becomes lower than 110 degrees C. Moreover, if the melting point becomes higher than 320 degrees C, since support capacity will decline, it is not desirable.

[0033] Furthermore, the polyamide porosity spherical particle of this invention whose degree of crystallinity measured by DSC is 40% or more is desirable. Although the degree of crystallinity of a polyamide has the approach of searching for from X-ray analysis, the approach of searching for with a DSC measuring method, and the approach of searching for from a consistency, the approach of searching for with a DSC measuring method is suitable \*\*. It is desirable that degree of crystallinity is 40% or more. Especially a thing especially with degree of crystallinity higher than 50% is desirable. The degree of crystallinity of the polyamide usually crystallized from melt is high, and is about at most 30%. As for the polyamide of this invention, it is desirable that degree of crystallinity is higher than 40%. It is desirable that it is higher than 45% of degree of crystallinity especially preferably. If degree of crystallinity is lower than 40%, since a porosity particle becomes instability geometrically thermally, it is not desirable.

[0034] Degree of crystallinity of a polyamide R.Vieweg et al., kunststoffeIV polyamide, 218 pages, Carl Hanger The heat of fusion of a polyamide 6 and a polyamide 66 was computed as 45 cal/g by Verlag and the publication in 1966, respectively. Degree of crystallinity is computed from the following formula.

[Equation 3]

$$\chi = \Delta H_{\text{obs}} / \Delta H_m \times 100$$

chi ; degree of crystallinity (%)

deltaHobs; the heat of fusion of a sample (cal/g)

deltaHm; the heat of fusion of a polyamide (cal/g)

[0035] The polyamide porosity particle of this invention is related with the polyamide porosity spherical particle whose ratios of volume mean particle diameter to number average particle diameter are 1–1.5. In the particle size distribution of the porosity polyamide of this invention, the ratios of volume mean particle diameter (or volume criteria mean particle diameter) to number average particle diameter (or several set semi- mean particle diameter) are 1–1.5. The ratios of number average particle diameter and volume mean particle diameter are 1–1.3 preferably. If the ratio (particle-size-distribution characteristic PDI) of volume mean particle diameter to number average particle diameter is larger than 1.5, particle size distribution will become large and the particle of uniform particle diameter will not be obtained. Uniform particle diameter is physical discovered [ of the expected more than ], and desirable, when applying to a functional particle.

[0036] A particle-size-distribution characteristic is expressed with a degree type.

Number average particle diameter : [Equation 4]

$$D_n = \sum_{i=1}^n X_i / n$$

Volume mean particle diameter: [Equation 5]

$$D_v = \sum_{i=1}^n X_i^4 / \sum_{i=1}^n X_i^3$$

Particle-size-distribution characteristic: [Equation 6]

$$PDI = D_v / D_n$$

Here, the particle diameter of  $X_i$ ; each and  $n$  are measurement sizes.

[0037] After the manufacture approach of this invention mixes a specific non-solvent to a polyamide and makes a uniform solution form in the solution of a polyamide, it is the approach of depositing.

[0038] After this invention adds the fatty alcohol and water (C) which are the non-solvent (B) of a polyamide in the solution (A) which consists of the good solvent with a polyamide and makes a uniform solution form in it temporarily, after that, time amount is set, and it deposits it and relates to the manufacture approach of obtaining the porosity polyamide spherical particle of a uniform particle size.

[0039] As a solvent in this invention, an aromatic alcohol system solution or formic acid is desirable. Specifically as a solvent of (A), formic acid, such as *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, and chlorophenol, is desirable. Since it dissolves selectively at least with water (C), these are desirable.

[0040] As for the polyamide solution (A) of this invention, it is desirable that a polyamide is [ the solvent of 0.2 – 25 % of the weight and a polyamide ] 99.8 – 75% of the weight of the range preferably 99.9 to 70% of the weight 0.1 to 30% of the weight. If the rate of a polyamide exceeds 30 % of the weight in a polyamide solution, that it is hard to dissolve, it may become or may not become a uniform solution. Moreover, since the viscosity of a solution becomes high and it is hard coming to treat even if it dissolves, it is not desirable. If the rate of a polyamide becomes lower than 0.1 % of the weight, polymer concentration is low, and since the productivity of a product becomes low, it is not desirable.

[0041] The non-solvent (B) of the polyamide of this invention has that desirable water (C) carries out [ that ] compatible to the solution (A) of a polyamide selectively at least. Moreover, it is important for water to carry out compatible. For example, fatty alcohol of 100 degrees C or less of boiling points, a ketone, etc. are desirable. Specifically, a methanol, ethanol, propanol, acetones, or those mixture are desirable.

[0042] In this invention, it is desirable that there are more sum total weight rates of the non-solvent (B) and water (C) of a polyamide than the weight rate of a polyamide solution (A). If there are few sum total weight rates of the non-solvent (B) and water (C) of a polyamide than the weight rate of a polyamide solution (A), since a polymer may not deposit enough, it is not desirable. Moreover, when many [ extremely / too ], the amount of solvents of a finishing process increases too much and is not economical.

[0043] The rate of water (C) to the sum total of the non-solvent (B) and water (C) of the polyamide of this invention is 5 – 85 % of the weight preferably two to 90% of the weight. It does not become a particle when there are few rates of water than 2 % of the weight. When larger than 90 % of the weight, since a water layer carries out phase separation, it is not desirable.

[0044] If, as for the addition sequence of the solution in this invention, the homogeneity of a solution is maintained, there will be especially no limit, but after mixing water (C) with a polyamide non-solvent (B), it is desirable to add a polyamide solution (A). Moreover, (B) may be added to (A) and then (C) may be added to it. Or (B) may be added after mixing (C) to (A).

[0045] In this invention, it is important that three persons of the solution (A), the non-solvent (B), and water (C) of a polyamide observe with the naked eye, and become a homogeneity compatible system, and each rate of (A), (B), and (C) needs to choose the solvent presentation used as a homogeneity solution. A uniform solution is made to form by this and the porosity particle of uniform particle diameter is deposited through time progress using phase separation.

[0046] The time amount which forms a uniform solution is the time amount for 0.1 seconds – about 240 minutes. For [ 1 second – ] 120 minutes is preferably suitable. It is important to form a uniform solution also temporarily. It is more desirable to add suitable churning, if required.

[0047] In this invention, the churning approach until it becomes homogeneity in a solution until it becomes a uniform solution has the good approach a mixed solution becomes homogeneity promptly. It is unexpected and the magnitude of the porous spherical particle obtained depending on the approach of churning is seen change. For example, in the case of a rotating type agitator like a magnetic stirrer, the porosity spherical particle whose particle size is 5–15 micrometers generates.

[0048] Moreover, in this invention, by the time it forms a uniform solution, when conversion of a location is comparatively good churning, a still bigger particle size generates. For example, in oscillating-type churning, such as V blender, a manual oscillation, and vibrator, a 15-25-micrometer porosity particle generates. Although it does not understand well about the device, even if a crystalline nucleus generates temporarily to a container wall, it remelts, and since a nucleus does not occur till the place where a solvent becomes homogeneity, a nucleus decreases, consequently it is thought that it grows up to be a large drop child.

[0049] The particle size distribution also with that uniform from which this churning approach differs is uniform, and PDI is 1-1.5. After it saw by the difference in the churning approach of a period until a solution becomes homogeneity with the naked eye depending on the magnitude of a porosity spherical particle and the deposit started, it is not dependent on the approach of churning.

[0050] In this invention, if a uniform solution is formed, when there is no need for churning and a polyamide particle begins to deposit, putting will be desirable henceforth. Although you may agitate, it is thought that there is no effect in the configuration of a polyamide particle and magnitude.

[0051] The temperature which deposits a polymer particle from the aforementioned uniform solution has desirable 5-60 degrees C. The presentation range where a solution becomes homogeneity depending on temperature may become large. When temperature is lower than 50 degrees C, a case has the range of a solvent presentation where the field which becomes homogeneity becomes narrow. If temperature is higher than 60 degrees C, the vapor pressure of a solvent becomes high and is not desirable.

[0052] In this invention, it is desirable that the mixture of a polyamide solution is especially 5-10 degrees C. At this temperature, the porosity globular form particle whose particle diameter is 2-10 micrometers is made. A nucleation becomes early for low temperature, as a result, the number of this phenomenon of nuclear increases, and it is thought that it becomes a small particle.

[0053] The polyamide particle which deposited can be isolated from a solution by the usual approaches, such as centrifugal separation, filtration, and a decantation. For example, the solution which \*\*\*\*(ed) may be diluted with a methanol and may be hung on centrifugal separation. A methanol may wash several times and you may hang on centrifugal separation. Next, hot air drying and a vacuum drying may be presented.

[0054] Thus, the manufactured polymer particle turns into a porosity spherical polyamide particle of a uniform particle size. 1-30 micrometers of particle diameter of a polyamide particle are 1-25 micrometers preferably, and 0.1-0.4g /of bulk density is [ cm ] 3. moreover, a BET specific surface area -- 1000-80000m<sup>2</sup>/kg -- desirable -- 1000-60000m<sup>2</sup>/kg -- it is 3000-40000m<sup>2</sup>/kg still more preferably. If particle diameter is too smaller than 1 micrometer, it will be hard coming to deal with it as fine particles. When too larger than 30 micrometers, the effectiveness as catalyst support or toner support is inferior.

[0055] Thus, the manufactured polymer particle turns into a porosity polyamide particle of a uniform particle size. bulk density -- 0.1 - 0.4 g/cm<sup>3</sup> -- it is 0.2 - 0.3 g/cm<sup>3</sup> preferably. Moreover, particle size distribution (PDI) is 1.0-1.5, and a porosity characteristic (RI) is the porosity of 5-70.

[0056] Thus, the degree of crystallinity of a polyamide of the manufactured polymer particle is 40% or more from DSC measurement again, and an average pole diameter is 0.01-0.2 micrometers.

[0057] The porosity spherical particle of this invention can be supplied as a functional particle for catalyst support, powder coatings, the object for the other electronics of the toner of electrophotography, medical application, and the food-stuff-industry fields.

[0058]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples. Moreover, measurement of particle diameter, specific surface area, an average pole diameter, degree of crystallinity, etc. was performed as follows.

[0059] (Mean particle diameter, particle-size-distribution characteristic) It observed with the

scanning electron microscope and particle shape and magnitude were observed. The globular form particle read particle size. The dumbbell-like particle read the considerable diameter of circle in the projected area of a particle. All computed the number average particle diameter of 100 pieces, volume mean particle diameter, and a particle-size-distribution characteristic (PDI) using the above-mentioned formula.

[0060] (Pore volume distribution) It measured by the mercury porosimeter. Measuring range was measured by 0.0034-400 micrometers. It asked for the average pore diameter.

[0061] (Specific surface area and porosity characteristic) Specific surface area of a polyamide particle was performed by three-point measurement with the BET adsorption method by nitrogen adsorption. From this value, the porosity characteristic was calculated according to the formula described above.

[0062] (Degree of crystallinity) The degree of crystallinity of a polyamide was measured by DSC (differential scanning calorimeter). It went by the approach described above.

[0063] Example 1 polyamide 6 (molecular weight 13,000) was used as 10.5 % of the weight of 1.0 % of the weight [ of concentration ] m-cresol solutions, and 10.5 % of the weight of water was mixed with 78.9 % of the weight of methanols, and it added, agitating with a magnetic stirrer in a polyamide solution. The solution became homogeneity after 1-minute stirring. Temperature was performed at the room temperature. A stop and 30 minutes after putting, the polymer has deposited churning. It put for further 24 hours and deposit termination was carried out. The polymer was isolated by centrifugal separation after that.

[0064] When the obtained particle was observed with the scanning electron microscope, it was a comparatively uniform globular form particle with a number average particle diameter [ of 9.21 micrometers ], and a volume mean particle diameter of 9.76 micrometers. PDI was 1.06. It was specific-surface-area of 9800m<sup>2</sup>/kg, and the porosity characteristic RI was 17.2. The bulk density of a polymer particle was 3 and 0.22g/cm<sup>3</sup> of degree of crystallinity was 58%. A result is collectively shown in a table 2.

[0065] The 1.0 % of the weight [ of polyamides ] m-cresol solution of example 2 example 1 was made into 15.0 % of the weight, and 75.0 % of the weight of methanols and 10.0 % of the weight of water were made to be the same as that of an example 1 except having mixed with the stirrer. The solution became homogeneity after 1-minute stirring. It put and the polymer has deposited after 40 minutes. It put for 24 hours and deposit termination was carried out. The polymer was isolated by centrifugal separation after that. A result is shown in a table 2.

[0066] It considered as 14.3 % of the weight of m-cresol solutions of the 5.0 % of the weight of the same polyamide concentration as example 3 example 1, and 71.4 % of the weight of methanols and 14.3 % of the weight of water were made to be the same as that of an example 1 except having carried out churning mixing with the magnetic stirrer. The solution became homogeneity after 1-minute stirring. The polymer has deposited after [ of the bottom of churning ] 2 minutes. It put for 24 hours and deposit termination was carried out. The polymer was isolated by centrifugal separation after that. A result is shown in a table 2. An electron microscope photograph is shown in drawing 1.

[0067] Particle size distribution is shown in drawing 3-4. Particle size distribution was close to mono dispersion (PDI 1.06). The bulk density of a polymer particle was 3 and specific-surface-area [ of 9800m<sup>2</sup> ] of 0.22g/cm<sup>3</sup>/kg, and was a porosity particle. The porosity characteristic (RI) was 16.0. The average pore diameter was 0.04 micrometers. Degree of crystallinity was 56% of high degree of crystallinity.

[0068] It considered as the same m-cresol solution with a temperature [ of 2.0 % of the weight of polyamide concentration ] of 50 degrees C as example 4 example 1, and 14.3 % of the weight, and 71.4 % of the weight of methanols and 14.3 % of the weight of water were made to be the same as that of an example 1 except having mixed with the magnetic stirrer. The solution became homogeneity after 1-minute stirring with the stirrer. The polymer has deposited after [ of the bottom of churning ] 2 minutes. It put for 10 hours and deposit termination was carried out. The polymer was isolated by centrifugal separation after that. A result is shown in a table 2.

[0069] Example 5 polyamide 66 (molecular weight 11,000) was used as 1.0 % of the weight of concentration, and 29.4 % of the weight of m-cresol solutions, and 29.4 % of the weight of water



was mixed with 41.2 % of the weight of methanols, and it added, agitating with a stirrer in a polyamide solution. The solution after churning became homogeneity for 10 seconds. The polymer has deposited after that. It put for 24 hours and the deposit was made to complete. Then, the polymer was isolated by centrifugal separation. When observed with the scanning electron microscope, it was the comparatively narrow spherical particle of the diameter of a number average of 3.70 micrometers, the volume mean diameter of 4.20 micrometers, and PDI1.14. RI was specific-surface-area of 12,100m<sup>2</sup>/kg and 8.8. Degree of crystallinity was 59%.

[0070] The same polyamide 6 as example of comparison 1 example 1 was used as 30 % of the weight of 1.0 % of the weight [ of concentration ] m-cresol solutions, and 70 % of the weight of methanols and water were not added. It agitated with the magnetic stirrer. The polymer has deposited promptly. It put for 2 hours and deposit termination was carried out. The polymer was isolated by centrifugal separation after that. When observed with the scanning electron microscope, it had the shape of the shape not of a particle but a film.

[0071] The same polyamide 6 as example of comparison 2 example 1 was used as 50 % of the weight of 1.0 % of the weight [ of concentration ] m-cresol solutions, was used as 50 % of the weight of water, and was agitated with the magnetic stirrer. A methanol was not added. Phase separation of the solution was carried out, it was not mixed, and the polymer did not deposit.

[0072] The solution of a polyamide was used as 60.0 % of the weight of m-cresol solutions, and the presentation of example of comparison 3 solution was used as 20.0 % of the weight of methanols, and 20.0 % of the weight of water. The polymer did not deposit.

[0073] The presentation of example of comparison 4 solution was used as 22.0 % of the weight of m-cresol solutions of the 1.0 % of the weight polyamide of concentration, and it considered as 55.6 % of the weight of methanols, and 22.2 % of the weight of water. It agitated for 2 minutes and deposited after 20 minutes. It put for 24 hours and deposit termination of the polymer was carried out. The polymer was isolated by centrifugal separation after that. When observed with the scanning electron microscope, the hard drum-like (shape of dumbbell) particle was presented and it was not a perfect spherical particle.

[0074] The solvent of an example 6 polyamide solution was changed into the formic acid from m-cresol, and also the polyamide particle was manufactured like the example 3. A result is shown in a table 2.

[0075] The temperature of an example 7 polyamide solution, the temperature of a non-solvent, and the temperature of water were held at 5 degrees C, and also the polyamide particle was manufactured like the example 3. The porous, comparatively small spherical particle was obtained. A result is shown in a table 2.

[0076] an example 8 -- the period until a uniform solution is formed, and the churning approach were changed to the approach by V blender, and also the polyamide particle was manufactured like the example 3. The comparatively big porosity spherical particle was obtained. An electron microscope photograph is shown in drawing 2 . A result is shown in a table 2.

[0077]

[A table 1]

	ポリアミド		溶媒組成(重量%)			温度 ℃	攪拌方法
	種類	濃度 重量%	(A) 溶媒	(B) メタノール	(C) 水		
実施例	1 ポリアミド'6	1	m-クレゾール	10.5	78.9	10.5	25 マグネチックスターラー
	2 ポリアミド'6	1	m-クレゾール	15.0	75.0	10.0	25 マグネチックスターラー
	3 ポリアミド'6	5	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	25 マグネチックスターラー
	4 ポリアミド'6	2	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	50 マグネチックスターラー
	5 ポリアミド'66	1	m-クレゾール	29.4	41.2	29.4	25 マグネチックスターラー
	6 ポリアミド'6	5	ギ酸	14.3	71.4	14.3	25 マグネチックスターラー
	7 ポリアミド'6	5	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	5 マグネチックスターラー
	8 ポリアミド'6	5	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	25 Vブレンダー
比較例	1 ポリアミド'6	1	m-クレゾール	30.0	70.0	0.0	25 マグネチックスターラー
	2 ポリアミド'6	1	m-クレゾール	50.0	0.0	50.0	25 マグネチックスターラー
	3 ポリアミド'6	1	m-クレゾール	60.0	20.0	20.0	25 マグネチックスターラー
	4 ポリアミド'6	1	m-クレゾール	22.2	55.6	22.2	25 マグネチックスターラー

[0078]

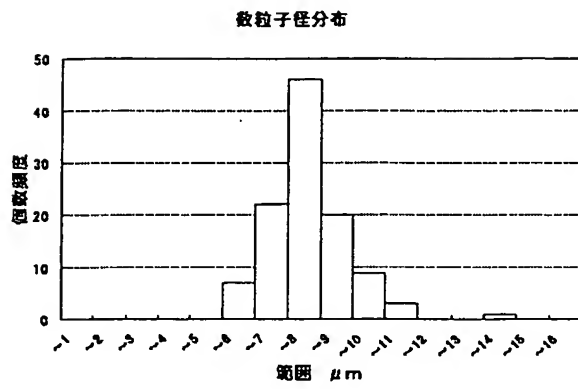
	ポリマー の形態	平均粒子径(μm)		PDI	比表面積 m <sup>2</sup> /kg	RI	平均 細孔径 μm	結晶 化度 %	かさ 密度 g/cm <sup>3</sup>
		数平均	体積平均						
実施例	1 球状粒子	9.21	9.76	1.06	9800	17.8	—	58	0.22
	2 球状粒子	10.02	10.56	1.05	9600	18.9	—	—	0.21
	3 球状粒子	7.81	8.44	1.08	10800	16.6	0.04	56	0.25
	4 球状粒子	8.14	8.73	1.07	10800	17.3	—	—	0.25
	5 球状粒子	3.70	4.20	1.14	12100	8.8	—	59	—
	6 球状粒子	7.82	8.45	1.08	10700	16.5	—	—	0.22
	7 球状粒子	3.67	4.01	1.09	13100	9.5	—	—	0.20
	8 球状粒子	19.6	20.7	1.06	15100	58.2	0.02	57	0.26
比較例	1 フィルム状	—	—	—	—	—	—	—	—
	2 —	—	—	—	—	—	—	—	—
	3 —	—	—	—	—	—	—	—	—
	4 鼓状粒子	—	—	—	—	—	—	—	—

[A table 2] &lt;BR&gt;

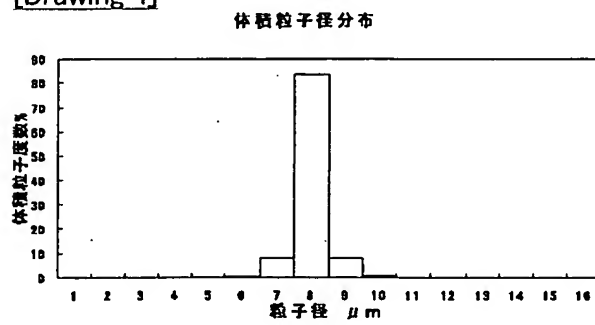
[0079]

[Effect of the Invention] The polyamide porosity spherical particle of this invention has surface area larger than the spherical particle of the same particle size, and has a specific average pore diameter, particle size distribution, and porosity. Moreover, the internal structure consists of the polyamide of high degree of crystallinity, is excellent also in thermal stability, and can be supplied as functional particles, such as food stuff industry, such as electronic ingredients, such as support of various catalysts, a toner of electrophotography, and a display device, a chromatography, and adsorption material, and the medical field.

[Translation done.]



[Drawing 4]



[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] The number average particle diameter of 1-30 micrometers, the polyamide porosity spherical particle which is 100-80000m<sup>2</sup>/kg of BET specific surface areas.
- [Claim 2] The porosity spherical particle according to claim 1 whose average pole diameter is 0.01-0.2 micrometers.
- [Claim 3] The polyamide porosity spherical particle according to claim 1 to 2 whose porosity characteristics are 5-100.
- [Claim 4] The polyamide porosity spherical particle according to claim 1 to 3 whose degree of crystallinity measured by DSC is 40% or more.
- [Claim 5] The polyamide porosity spherical particle according to claim 1 to 4 whose ratios of volume mean particle diameter to number average particle diameter are 1-1.5.
- [Claim 6] The polyamide porosity spherical particle according to claim 1 to 5 whose number average particle diameter is 1-15 micrometers.
- [Claim 7] The polyamide porosity spherical particle according to claim 1 to 5 whose number average particle diameter is 15-25 micrometers.
- [Claim 8] The manufacture approach of the polyamide porosity spherical particle characterized by depositing a polymer and obtaining a spherical particle after forming a uniform solution temporarily by mixing the non-solvent (B) of a polyamide, and water (C) with the solution (A) which consists of a polyamide and its solvent.
- [Claim 9] The manufacture approach of a polyamide porosity spherical particle according to claim 8 that the solvent of the solution (A) of a polyamide is aromatic alcohol.
- [Claim 10] The manufacture approach of a polyamide porosity spherical particle according to claim 8 that the solvent of the solution (A) of a polyamide is a formic acid.
- [Claim 11] The manufacture approach of claim 8 which the solution (A) of a polyamide becomes from 0.1 - 30 % of the weight of polyamides, and 99.9 - 70 % of the weight of solvents, and the polyamide porosity spherical particle nine publications.
- [Claim 12] The manufacture approach of a polyamide porosity spherical particle according to claim 8 to 9 that the sum total weight rate of the non-solvent (B) and water (C) of a polyamide is characterized by being larger than the weight rate of a polyamide solution (A).
- [Claim 13] The manufacture approach of claims 8, 9, and 11 whose rates of water (C) are 2 - 90 % of the weight to the sum total of the non-solvent (B) and water (C) of a polyamide, and the polyamide porosity spherical particle 12 publications.
- [Claim 14] The manufacture approach of a polyamide porosity spherical particle according to claim 8 to 13 that the non-solvent (B) of a polyamide is fatty alcohol of 100 degrees C or less of boiling points.
- [Claim 15] The manufacture approach of a polyamide porosity spherical particle according to claim 8 that the temperature of a polyamide solution is temperature lower than 10 degrees C.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has specific particle diameter and a specific pore diameter, has narrow particle size distribution, and relates to the large, high polyamide porosity spherical particle and its large manufacture approach of degree of crystallinity of specific surface area.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the manufacture approach of the powder of a polyamide, the chemical disintegration and mechanical grinding method and the direct polymerization method are learned conventionally. Among those, since the chemical disintegration method did the powder of comparatively uniform quality by choosing the solvent and the non-solvent of a polyamide, it was considered that this approach is most suitable for the polyamide particle which has functionality.

[0003] For example, (Wei-Hsin Hou, Thomas B.Lloyd, J.Applied Polymer Sci., 45 and 1783, 1992) are deposited from the water of a formic-acid solution to a polyamide non-solvent, and the technique about production of the polyamide particle which consists of a narrow particle of particle size distribution is indicated. Although it is observed with the polyamide kind there that the irregularity of the front face of a particle differs, the structure of the detailed particle beyond it is not described.

[0004] Moreover, the process of the porosity polyamide suitable for adsorption material, such as polyphenol, is indicated by JP,52-43860,A, JP,52-14668,A, and JP,52-110765,A. However, in there, it is called a porosity particle, and also there is no description of the knowledge beyond it.

[0005] If engaged in manufacture of a polyamide particle, some manufacture approaches are indicated from the solution. For example Nylon 11 or the metacresol solution of 12 is sprayed on JP,5-70598,A in the state of melting, and the manufacture approach of the polyamide fine particles for cosmetics used as fine particles with a particle size of 20 micrometers or less is indicated by cooling.

[0006] moreover, as the manufacture approach of a porosity polymer particle Adding periodic fixed turbulence for the polymer solution which may have a cloudy point in JP,1-278541,A by the fixed rate of flow It is made to spout in a gaseous phase from opening in the state of a liquid as a drop of uniform magnitude. After electrifying the charge of a same sign and making this drop into the temperature below a cloudy point, it is made to invade into the coagulation liquid of this drop that has surface tension to the extent that it gets wet automatically in this drop, and the approach characterized by making it solidify is indicated. By this approach, although the porosity spherical particle could be obtained, the complicated actuation of gushing a drop, or adding an oscillation with an electrode too, and making a coagulation solvent invade had to be needed, without generating minute polymer waste.

[0007] Moreover, the manufacture approach that a crystalline polymer makes crystallization cause, dries and obtains a porosity polymer minute ball with two sorts of solvents and the non-solvent with which hydrogen bond characteristics differ is indicated by JP,3-26729,A. However, mechanical shearing force was made to act by this approach, or by making ultrasonic dispersion force act, it includes making a particle detailed and there was no repeatability. Since it depended

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

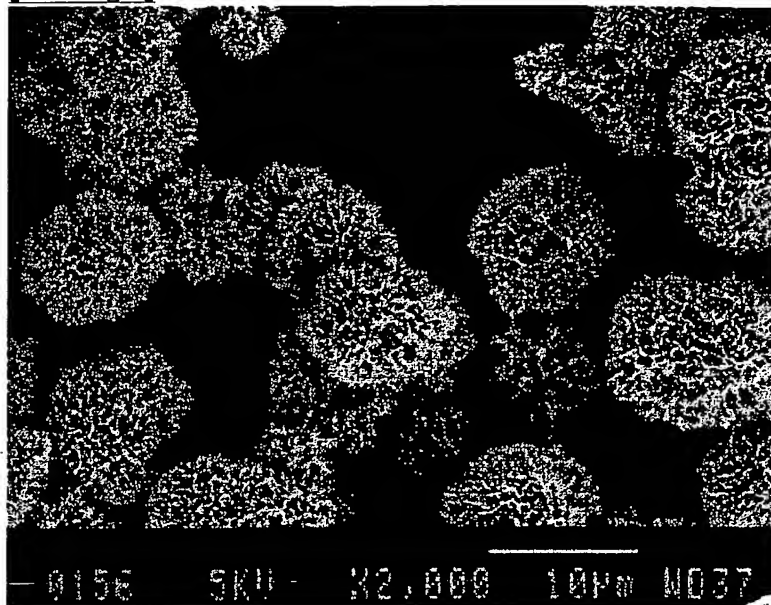
3.In the drawings, any words are not translated.

---

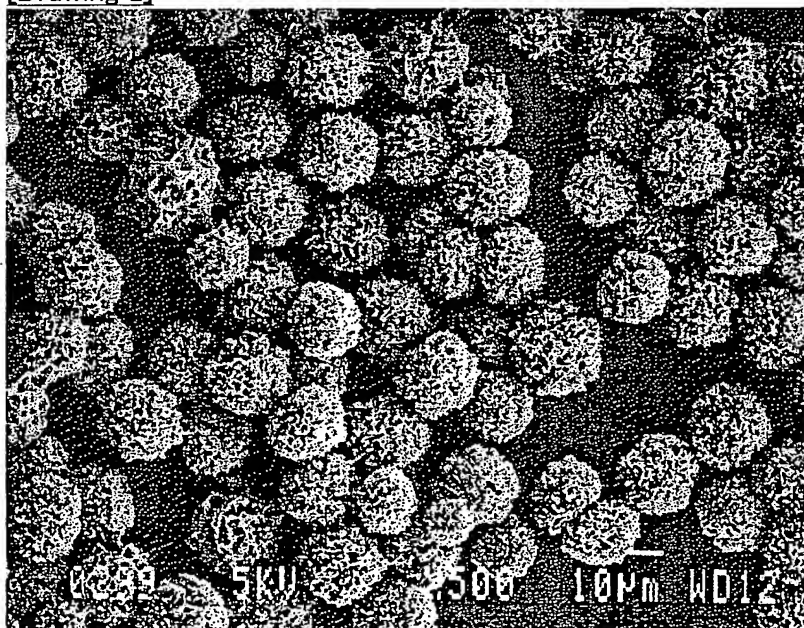
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is an electron microscope photograph replaced with the drawing in which the particle shape of the polyamide porosity particle obtained in the example 3 of this invention is shown.

[Drawing 2] Drawing 2 is an electron microscope photograph replaced with the drawing in which the particle shape of the polyamide porosity particle obtained in the example 8 of this invention is shown.

[Drawing 3] Drawing 3 is drawing showing the number particle size distribution of the polyamide porosity particle obtained in the example 3 of this invention.

[Drawing 4] Drawing 4 is drawing showing the volume particle size distribution of the polyamide porosity particle obtained in the example 3 of this invention.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-80629  
(P2002-80629A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ノート (参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 1	C 0 8 J 9/28	1 0 1 4 F 0 7 4
	C F G		C F G
// C 0 8 L 77:00		C 0 8 L 77:00	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-16570 (P2001-16570)  
(22) 出願日 平成13年1月25日 (2001.1.25)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-178043 (P2000-178043)  
(32) 優先日 平成12年6月14日 (2000.6.14)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-194155 (P2000-194155)  
(32) 優先日 平成12年6月28日 (2000.6.28)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206  
宇部興産株式会社  
山口県宇部市大字小串1978番地の96  
(72) 発明者 中山 喜美男  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内  
(72) 発明者 角田 剛久  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内  
(72) 発明者 八尾 滋  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

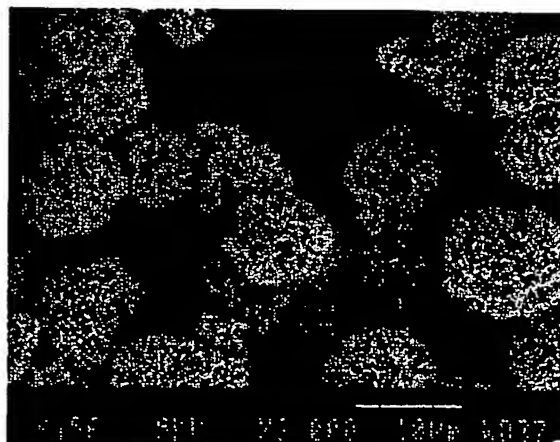
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド多孔質球状粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の粒子径と細孔径を有し、狭い粒子径分布をもち、比表面積の大きく結晶化度の高いポリアミド多孔質球状粒子とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 数平均粒子径1~30  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積100~80000  $\text{m}^2/\text{kg}$ であるポリアミド多孔質球状粒子を、ポリアミドとその溶媒とからなる溶液(A)と、ポリアミドの非溶媒(B)、および水(C)を混合することにより、一時的に均一な溶液を形成した後、ポリマーを析出することにより、球状粒子を得ることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】数平均粒子径 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $100\sim 80000\text{m}^2/\text{kg}$ であるポリアミド多孔質球状粒子。

【請求項2】平均細孔径が $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ である請求項1記載の多孔質球状粒子。

【請求項3】多孔度指数が $5\sim 100$ である請求項1～2記載のポリアミド多孔質球状粒子。

【請求項4】DSCで測定された結晶化度が $40\%$ 以上である請求項1～3記載のポリアミド多孔質球状粒子。

【請求項5】数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比が $1\sim 1.5$ である請求項1～4記載のポリアミド多孔質球状粒子。

【請求項6】数平均粒子径が $1\sim 15\mu\text{m}$ である請求項1～5記載のポリアミド多孔質球状粒子。

【請求項7】数平均粒子径が $15\sim 25\mu\text{m}$ である請求項1～5記載のポリアミド多孔質球状粒子。

【請求項8】ポリアミドとその溶媒とからなる溶液(A)と、ポリアミドの非溶媒(B)、および水(C)を混合することにより、一時的に均一な溶液を形成した後、ポリマーを析出して、球状粒子を得ることを特徴とするポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項9】ポリアミドの溶液(A)の溶媒が芳香族アルコールである請求項8記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項10】ポリアミドの溶液(A)の溶媒がギ酸である請求項8記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項11】ポリアミドの溶液(A)が、ポリアミド $0.1\sim 30$ 重量%と溶媒 $99.9\sim 70$ 重量%からなる請求項8および9記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項12】ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミド溶液(A)の重量割合より大きいことを特徴とする請求項8～9記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項13】水(C)の割合が、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計に対して、 $2\sim 90$ 重量%である請求項8、9、11および12記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項14】ポリアミドの非溶媒(B)が沸点 $100^\circ\text{C}$ 以下の脂肪族アルコールである請求項8～13記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

【請求項15】ポリアミド溶液の温度が $10^\circ\text{C}$ より低い温度である請求項8記載のポリアミド多孔質球状粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の粒子径と細孔径を有し、狭い粒子径分布をもち、比表面積の大きく

結晶化度の高いポリアミド多孔質球状粒子とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来ポリアミドの粉末の製造方法としては、化学的粉末化、機械的粉碎法、直接重合法とが知られている。そのうち、化学的粉末化法は、ポリアミドの溶媒と非溶媒を選択することによって、比較的均一な品質の粉末ができることから、機能性を有するポリアミド粒子には、最もこの方法が適していると考えられた。

10 【0003】例えば、Wei-Hsin Hou, Thomas B. Lloyd, J. Applied Polymer Sci., 45, 1783, (1992)には、ギ酸溶液からポリアミド非溶媒の水から析出させて、粒径分布の狭い粒子からなるポリアミド粒子の作製に関する技術が開示されている。そこにはポリアミド種により、粒子の表面の凹凸が異なることが観測されているが、それ以上の詳しい粒子の構造に関しては述べられていない。

20 【0004】また、特開昭52-43860号公報、特開昭52-14668号公報、特開昭52-110765号公報には、ポリフェノールなどの吸着材に適した多孔質ポリアミドの製法が開示されている。しかし、そこにおいては多孔質粒子というほかにそれ以上の知見の記述はない。

【0005】ポリアミド粒子の製造については、この他に、溶液から製造方法がいくつか開示されている。例えば、特開平5-70598号公報に、ナイロン11または12のメタクレゾール溶液を溶融状態で噴霧し、冷却することによって、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の粉体とする化粧品用ポリアミド粉体の製造方法が開示されている。

30 【0006】また、多孔質ポリマー粒子の製造方法としては、特開平1-278541号公報に、曇点を有するポリマー溶液を、一定の流速で一定の周期的な乱れを加えながら、均一な大きさの液滴として、液体状態で開口部から気相中に噴出させ、同符号の電荷を帯電させた後、該液滴を曇点以下の温度にしてから、該液滴に自然に濡れるほどの表面張力を有する該液滴の凝固液中に侵入させ、凝固させることを特徴とする方法が開示されている。この方法では、微小なポリマーくずが発生しない

40 【0007】また、特開平3-26729号公報には、結晶性ポリマーが水素結合指数が異なる2種の溶媒、非溶媒によって結晶化を起こさせ、乾燥して多孔質ポリマー微小球を得る製造方法が開示されている。しかし、この方法では、機械的せん断力を作用させる、もしくは超音波分散力を作用させることにより粒子を微細化することを含んでいて、再現性がなかった。これは、機械的な分散力に頼っていたため、粒子が凝集したり、粗大粒子となってくることがあった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、均一な粒子径のポリアミド多孔質球状粒子に関するもので、特定の範囲の粒径、比較的粒子径分布、細孔径、比表面積を持ち、該粒子は高結晶性である多孔質粒子であることを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、数平均粒子径1~30 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積100~80000 $\text{m}^2/\text{kg}$ 、であるポリアミド多孔質球状粒子である。

【0010】本発明の多孔質球状粒子は、平均細孔径が0.01~0.2 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0011】本発明の多孔質球状粒子は、多孔度指数(RI)が5~100であることが好ましい。

【0012】本発明の多孔質球状粒子は、結晶性で、DSCで測定された結晶化度が40%より高いことが好ましい。

【0013】本発明の多孔質球状粒子は、数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比(PDI)が1~1.5であることが好ましい。

【0014】また、本発明は、ポリアミドとその良溶媒とからなる溶液(A)と、ポリアミドの非溶媒(B)、および水(C)を混合することにより、一時的に均一な溶液を形成した後、ポリマーを析出して、球状粒子を得ることを特徴とするポリアミド多孔質粒子の製造方法に関するものである。

【0015】また本発明は、ポリアミドの溶液(A)の溶媒が芳香族アルコールであることを特徴とするポリアミド多孔質球状粒子の製造方法に関する。

【0016】本発明は、ポリアミドの溶液(A)の溶媒がギ酸であることを特徴とするポリアミド多孔質球状粒子の製造方法に関する。

【0017】本発明は、ポリアミドの芳香族アルコール系溶液(A)が、ポリアミド0.1~30重量%と芳香族アルコール系溶媒99.9~70重量%からなることを特徴とするポリアミド多孔質粒子の製造方法に関する。

【0018】本発明は、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミドの芳香族アルコール系溶液(A)の重量割合より大きいことを特徴とするポリアミド多孔質粒子の製造方法に関する。

【0019】本発明は、水(C)の割合が、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計に対して、2~90重量%であることを特徴とするポリアミド多孔質粒子の製造方法に関する。

【0020】本発明は、ポリアミドの非溶媒(B)が沸点100℃以下の脂肪族アルコールであることを特徴とするポリアミド多孔質粒子の製造方法に関する。

【0021】本発明は、ポリアミド溶液の温度が10℃より低い温度であることを特徴とするポリアミド多孔質

粒子の製造方法に関する。

## 【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、特定の粒子径と細孔径を有し、狭い粒子径分布をもち、比表面積の大きく結晶化度の高いポリアミド多孔質球状粒子とその製造方法に関するものである。

【0023】本発明に用いるポリアミドとしては、公知の種々のものを挙げることができる。例えば、環状アミドの開環重合、あるいはジカルボン酸とジアミンの重縮合で得られる。モノマーとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム等の環状アミドを開環重合して得られる結晶性ポリアミド、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノドデカン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸などのアミノ酸の重縮合、または蔞酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸などのジカルボン酸および誘導体とエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルジアミン、m-キシリレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、デカメチレンジアミンなどのジアミンを重縮合して得られるものなどである。

【0024】本発明の結晶性ポリアミドは、単体重合体及びこれらの共重合体からなる結晶性ポリアミドまたはその誘導体である。具体的には、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド66/6T(Tはテレフタル酸成分を表す)などである。また上記ポリアミドの混合物であってもよい。特に好ましくは、ポリアミド6、ポリアミド66が好ましい。

【0025】本発明のポリアミドの分子量は、2,000~100,000である。好ましくは5,000~40,000である。

【0026】本発明のポリアミド多孔質粒子は球状粒子である。好ましくは多孔質粒子のうち少なくとも90重量%は球状粒子である。さらに好ましくは少なくとも98重量%球状粒子である。球状粒子が90重量%より少ないと、粉体材料としての流動性が劣るなど好ましくないことがある。

【0027】本発明のポリアミド多孔質球状粒子は、数粒子径1~30 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積100~80000 $\text{m}^2/\text{kg}$ であるポリアミド多孔質球状粒子である。好ましくは数平均粒子径が1~25 $\mu\text{m}$ である。数平均粒子径が1 $\mu\text{m}$ より小さいと取り扱い操作が悪くなる。また数平均粒子径が30 $\mu\text{m}$ より大きいと触媒担持体などに用いるには不適当である。

【0028】本発明のポリアミド多孔質球状粒子のBET比表面積は100~80000 $\text{m}^2/\text{kg}$ である。好ましくは、1000~60000 $\text{m}^2/\text{kg}$ 、さらに好ましくは、3000~40000 $\text{m}^2/\text{kg}$ である。比表面積が100 $\text{m}^2/\text{kg}$ より小さいと触媒などの担持能力が低下するから好ましくない。また比表面積が80

0.00 m<sup>2</sup>/kg である取り扱いにくい。

【0029】本発明の多孔質球状粒子の平均細孔径は、0.01~0.2 μm であることが好ましい。さらに好ましくは0.02~0.1 μm である。平均細孔径が0.01 μm より小さければ、触媒を担持しにくくなる。平均細孔径が0.2 μm より大きければ、触媒の担持力が低くなるから触媒の担持体としては上記範囲の平均細孔径が好ましい。

【0030】本発明のポリアミド多孔質球状粒子の多孔度指数(RI)は、5~100が好ましい。さらに好ましくは、多孔度指数が5~70である。ここで多孔度指数(RI)とは、同じ直径の平滑な球状粒子の比表面積に対し、多孔質の球状粒子の比表面積の比で表示したものと定義する。次式で表せる。多孔度指数が5より小さければ、多孔質の程度が低すぎて触媒などの担持体とし\*

$$S_0 = 6 / (\rho d_{\text{obs}}) \quad [\text{m}^2 / \text{kg}]$$

ここでは、ポリアミド6ならびにポリアミド66の密度を結晶相1230 kg/m<sup>3</sup>、非晶相1100 kg/m<sup>3</sup>とした。

【0032】また本発明は、ポリアミドが結晶性であるポリアミド多孔質球状粒子に関するものである。本発明の多孔質ポリアミドは結晶性であって、融点が110~320℃である。好ましくは、140~280℃である。融点が110℃より低くなると、熱安定性が低くなる。また融点が320℃より高くなると担持能力が低下するから好ましくない。

【0033】さらに、本発明は、DSCで測定された結晶化度が40%以上であるポリアミド多孔質球状粒子が好ましい。ポリアミドの結晶化度は、X線解析より求める方法、DSC測定法により求める方法、密度から求める方法があるが、DSC測定法により求める方法が好適である。結晶化度が40%以上であることが好ましい。特に結晶化度が50%より高いのが特に好ましい。普通溶融物から結晶化させたポリアミドの結晶化度は高いものでせいぜい30%程度である。本発明のポリアミドは結晶化度が40%より高いことが好ましい。特に好ましくは、結晶化度45%より高いことが好ましい。結晶化度が40%より低いと、多孔質粒子が熱的に形状的に不安定になるから好ましくない。

【0034】ポリアミドの結晶化度は、R. Viewegら、kunststoffe IV polyamide, 218頁、Carl Hanger Verlag、1966年の記載により、ポリアミド6、ポリアミド66の融解熱はそれぞれ45 cal/gとして算出した。結晶化度は次の式から算出される。

$$\chi = \Delta H_{\text{obs}} / \Delta H_m \times 100$$

χ ; 結晶化度 (%)

\* ての効果がすくない。多孔度が100より大きければ形状が不安定となるから、触媒担持体などには上記の範囲が好ましい。

【0031】

【数1】

$$RI = S / S_0$$

ここで、RI ; 多孔度指数、S ; 多孔粒子の比表面積 [m<sup>2</sup>/kg]、S<sub>0</sub> ; 同一粒子径の円滑な球状粒子の比表面積 [m<sup>2</sup>/kg] である。S<sub>0</sub> は、次式に従って求めることができる。すなわち、観測された数平均球状粒子径 d<sub>av</sub> [μm]、ポリアミドの密度 ρ [kg/m<sup>3</sup>] とすると、円滑な球の比表面積 S<sub>0</sub> は次式で表すことができる。

【数2】

ΔH<sub>av</sub> ; サンプルの融解熱 (cal/g)

ΔH<sub>m</sub> ; ポリアミドの融解熱 (cal/g)

20 【0035】本発明のポリアミド多孔質粒子は、数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比が1~1.5であるポリアミド多孔質球状粒子に関する。本発明の多孔質ポリアミドの粒子径分布において、数平均粒子径（または数基準平均粒子径）に対する体積平均粒子径（または体積基準平均粒子径）の比が1~1.5である。好ましくは数平均粒子径と体積平均粒子径の比が1~1.3である。数平均粒子径に対する体積平均粒子径の比（粒度分布指数PDI）が1.5より大きいと粒子径分布が広がって、均一な粒子径の粒子が得られない。均一な粒子径は、機能性粒子に適用する場合、予期した以上の物理的・化学的性質が発現することがあり好ましい。

【0036】粒子径分布指数は次式で表される。

数平均粒子径 :

【数4】

$$D_n = \sum_{i=1}^n X_i / n$$

体積平均粒子径 :

【数5】

$$D_v = \sum_{i=1}^n X_i^4 / \sum_{i=1}^n X_i^3$$

粒子径分布指数 :

【数6】

$$PDI = D_v / D_n$$

ここで、X<sub>i</sub> ; 個々の粒子径、nは測定数である。

【0037】本発明の製造方法は、ポリアミドの溶液に、ポリアミドに特定の非溶媒を混合して、均一な溶液を形成させた後、析出させる方法である。

【0038】本発明は、ポリアミドとその良溶媒からなる溶液(A)に、ポリアミドの非溶媒(B)である脂肪族アルコールと水(C)を添加して、一時的に均一な溶液を形成させた後、その後、時間をおいて析出させ、均一な粒径の多孔質ポリアミド球状粒子を得る製造方法に関する。

【0039】本発明における溶媒としては、芳香族アルコール系溶液または蟻酸が好ましい。(A)の溶媒として、具体的には、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、クロロフェノール等または蟻酸が好ましい。これらは水(C)と少なくとも部分的に相溶するから好ましい。

【0040】本発明のポリアミド溶液(A)は、ポリアミドが0.1~30重量%、好ましくは、0.2~25重量%、ポリアミドの溶媒が99.9~70重量%、好ましくは、99.8~75重量%の範囲であることが好ましい。ポリアミド溶液中でポリアミドの割合が30重量%を越えると、溶解しにくくなったり、均一な溶液にならないことがある。また、溶解しても溶液の粘度が高くなり、扱いにくくなるので好ましくない。ポリアミドの割合が0.1重量%より低くなると、ポリマー濃度が低く、製品の生産性が低くなるので好ましくない。

【0041】本発明のポリアミドの非溶媒(B)は、ポリアミドの溶液(A)と、水(C)が少なくとも部分的に相溶するものが好ましい。また、水とは相溶することが重要である。例えば、沸点100℃以下の脂肪族アルコール、ケトンなどが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトンまたはそれらの混合物などが好ましい。

【0042】本発明においては、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミド溶液(A)の重量割合より多いことが好ましい。ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミド溶液(A)の重量割合より少ないと、ポリマーが十分析出しないことがあるので好ましくない。また極端に多すぎる時は、仕上げ工程の溶媒量が増えすぎて経済的でない。

【0043】本発明のポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計に対する水(C)の割合は、2~90重量%、好ましくは、5~85重量%である。水の割合が2重量%より少ない場合は、粒子にならない。90重量%より大きい場合は、水層が相分離するので好ましくない。

【0044】本発明における溶液の添加順序は、溶液の均一性が保たれれば、特に制限はないが、ポリアミド非溶媒(B)と水(C)を混合した後、ポリアミド溶液(A)を加えるのが好ましい。また、(A)に、(B)を添加し、次に(C)を加えてもよい。または、(A)に(C)を混合した後で(B)を加えてもよい。

【0045】本発明においては、ポリアミドの溶液

(A)と非溶媒(B)と水(C)の3者が肉眼で観察して均一相容系になることが重要であり、(A)、

(B)、(C)のそれぞれの割合は、均一溶液となる溶媒組成を選ぶ必要がある。これにより、均一な溶液を形成させて、時間的な経過を経て、相分離を利用して、均一な粒子径の多孔質粒子を析出させるものである。

【0046】均一な溶液を形成する時間は、たとえば、0.1秒~240分程度の時間である。好ましくは1秒~120分間が適当である。一時的にも、均一な溶液を形成することが重要である。必要ならば、適当な攪拌を加えるほうが好ましい。

【0047】本発明において、均一な溶液になるまでの溶液において均一になるまでの攪拌方法は、混合溶液が迅速に均一になるような方法がよい。思いがけなく、攪拌の方法に依存して得られる多孔性球状粒子の大きさが変わることが見られる。例えば、マグネチックスターラーのような回転式攪拌機の場合、粒径が5~15μmの多孔質球状粒子が生成する。

【0048】また、本発明において、均一な溶液を形成するまでの間に、位置の変換が比較的よい攪拌の場合、さらに大きな粒径が生成する。例えばVブレンダー、手振動、パイプレータなどの振動式攪拌の場合15~25μmの多孔質粒子が生成する。その機構についてはよくわかっていないが、器壁に結晶核が一時的に生成しても、また再溶解し、溶媒が均一になるところまで核が発生しないから、核が少なくなり、その結果、大粒子に成長すると思われる。

【0049】この攪拌方法の異なるものでも、均一な粒径分布は均一であって、PDIは1~1.5である。溶液が均一になるまでの期間の攪拌方法の違いで多孔質球状粒子の大きさに依存するものであって、肉眼で見て、析出が始まった以降は攪拌の方法には依存しない。

【0050】本発明において、均一な溶液を形成したならば、攪拌の必要はなく、ポリアミド粒子が析出し始める時以降は、静置しておくことが好ましい。攪拌してもよいがポリアミド粒子の形状、大きさには影響がないと思われる。

【0051】前記の均一な溶液からポリマー粒子を析出させる温度は、5~60℃が好ましい。温度によっては、溶液が均一になる組成範囲が広がることもある。温度が50℃より低いと、均一になる領域が狭くなる溶媒組成の範囲がある場合がある。温度が60℃より高いと、溶媒の蒸気圧が高くなり好ましくない。

【0052】本発明において、ポリアミド溶液の混合物が5~10℃であることが特に好ましい。この温度では、粒子径が2~10μmの多孔質球形粒子ができる。この現象は低温のため核生成が早くなり、その結果核の数が多くなり、小さな粒子になると思われる。

【0053】析出したポリアミド粒子は、溶液から遠心分離、濾過、デカンテーションなどの通常の方法で単離

することができる。例えば、懸濁した溶液を、メタノールで希釈して、遠心分離に掛けてもよい。数回メタノールで洗浄して遠心分離に掛けてもよい。次に熱風乾燥、真空乾燥に供してもよい。

【0054】このようにして製造されたポリマー粒子は、均一な粒径の多孔質球状ポリアミド粒子となる。ポリアミド粒子の粒径は、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 25\mu\text{m}$ で、かさ密度は、 $0.1\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$ である。また、BET比表面積は $1000\sim 8000\text{m}^2/\text{kg}$ 、好ましくは $1000\sim 6000\text{m}^2/\text{kg}$ 、さらに好ましくは $3000\sim 4000\text{m}^2/\text{kg}$ である。粒子径が $1\mu\text{m}$ より小さすぎると、粉体として取り扱いにくくなる。 $30\mu\text{m}$ より大きすぎると、触媒担持体やトナー担持体としての効果が劣る。

【0055】このようにして製造されたポリマー粒子は、均一な粒径の多孔質ポリアミド粒子となる。かさ密度は、 $0.1\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.2\sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ である。また、粒子径分布(PDI)は $1.0\sim 1.5$ で、多孔度指数(RI)は $5\sim 70$ の多孔質である。

【0056】このようにして製造されたポリマー粒子は、また、ポリアミドの結晶化度は、DSC測定より $40\%$ 以上であり、平均細孔径は $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ である。

【0057】本発明の多孔質球状粒子は触媒担持体、粉体塗料、電子写真のトナーの他エレクトロニクス用、医療用、食品工業分野用の機能性粒子として供給できる。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、粒子径、比表面積、平均細孔径、結晶化度などの測定は次のように行った。

【0059】(平均粒子径、粒度分布指数) 走査型電子顕微鏡で観察して、粒子形状と大きさを観察した。球形粒子は粒径を読みとった。ダンベル状粒子は粒子の投影面積から相当円の直径を読みとった。いずれも100個の数平均粒子径と体積平均粒子径、粒度分布指数(PDI)はを前出の式を用いて算出した。

【0060】(細孔径分布) 水銀ポロシメーターで測定した。測定範囲は $0.0034\sim 400\mu\text{m}$ で測定した。平均細孔径を求めた。

【0061】(比表面積・多孔度指数) ポリアミド粒子の比表面積は、窒素吸着によるBET法で3点測定でおこなった。この値から、前に述べた式に従って多孔度指数を求めた。

【0062】(結晶化度) ポリアミドの結晶化度は、DSC(示差走査熱量計)で測定した。前に述べた方法で行った。

【0063】実施例1

ポリアミド6(分子量13,000)を、濃度1.0重

量% $\text{m-クレゾール}$ 溶液10.5重量%とし、メタノール78.9重量%と水10.5重量%を混合し、ポリアミド溶液に、マグネチックスターラーで攪拌しながら添加した。1分攪拌後、溶液は均一になった。温度は室温で行った。攪拌を止め、静置して30分後に、ポリマーが析出してきた。さらに24時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。

【0064】得られた粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、数平均粒子径 $9.21\mu\text{m}$ 、体積平均粒子径 $9.76\mu\text{m}$ の比較的均一な球形粒子であった。PDIは1.06であった。比表面積 $9800\text{m}^2/\text{kg}$ であり、多孔度指数RIは17.2であった。ポリマー粒子のかさ密度は、 $0.22\text{g}/\text{cm}^3$ 、結晶化度は58%であった。結果をまとめて表2に示す。

【0065】実施例2

実施例1のポリアミド1.0重量% $\text{m-クレゾール}$ 溶液を15.0重量%とし、メタノール75.0重量%と水10.0重量%をスターラーで混合した以外は、実施例1と同様にした。1分攪拌後、溶液は均一になった。静置し40分後に、ポリマーが析出してきた。24時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。結果を表2に示す。

【0066】実施例3

実施例1と同じポリアミド濃度5.0重量%の $\text{m-クレゾール}$ 溶液14.3重量%とし、メタノール71.4重量%と水14.3重量%をマグネチックスターラーで攪拌混合した以外は、実施例1と同様にした。1分攪拌後、溶液は均一になった。攪拌下2分後に、ポリマーが析出してきた。24時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。結果を表2に示す。電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0067】粒子径分布を図3～4に示す。粒子径分布は単分散に近いものであった(PDI 1.06)。ポリマー粒子のかさ密度は、 $0.22\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $9800\text{m}^2/\text{kg}$ であり、多孔質粒子であった。多孔度指数(RI)は16.0であった。平均細孔径は $0.04\mu\text{m}$ であった。結晶化度は56%の高結晶化度であった。

【0068】実施例4

実施例1と同じポリアミド濃度2.0重量%の温度50℃の $\text{m-クレゾール}$ 溶液、14.3重量%とし、メタノール71.4重量%と水14.3重量%をマグネチックスターラーで混合した以外は、実施例1と同様にした。スターラーで1分攪拌後、溶液は均一になった。攪拌下2分後に、ポリマーが析出してきた。10時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。結果を表2に示す。

【0069】実施例5

ポリアミド66(分子量11,000)を、濃度1.0重量%、 $\text{m-クレゾール}$ 溶液29.4重量%とし、メタ

ノール41.2重量%と水29.4重量%を混合し、ポリアミド溶液にスターラーで攪拌しながら添加した。10秒間攪拌後溶液は均一になった。その後ポリマーが析出してきた。24時間静置して析出を完了させた。その後、遠心分離でポリマーを単離した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、数平均径3.70 $\mu$ m、体積平均径4.20 $\mu$ m、PDI1.14の比較的狭い球状粒子であった。比表面積12、100m<sup>2</sup>/kg、RIは8.8であった。結晶化度は59%であった。

#### 【0070】比較例1

実施例1と同じポリアミド6を、濃度1.0重量%m-クレゾール溶液30重量%とし、メタノール70重量%と、水を添加しなかった。マグネチックスターラーで攪拌した。直ちにポリマーが析出してきた。2時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒子状ではなく、フィルム状であった。

#### 【0071】比較例2

実施例1と同じポリアミド6を、濃度1.0重量%m-クレゾール溶液50重量%とし、水50重量%とし、マグネチックスターラーで攪拌した。メタノールを添加しなかった。溶液は相分離して混じり合わずポリマーは析出しなかった。

#### 【0072】比較例3

溶液の組成を、ポリアミドの溶液をm-クレゾール溶液60.0重量%とし、メタノール20.0重量%と水2\*

\*0.0重量%とした。ポリマーは析出しなかった。

#### 【0073】比較例4

溶液の組成を濃度1.0重量%ポリアミドのm-クレゾール溶液22.0重量%とし、メタノール55.6重量%と水22.2重量%とした。2分間攪拌し、20分後に析出した。24時間静置してポリマーを析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、鼓状(ダンベル状)粒子を呈していて、完全な球状粒子ではなかった。

#### 10 【0074】実施例6

ポリアミド溶液の溶媒をm-クレゾールからギ酸に変えたほかは、実施例3と同じようにしてポリアミド粒子を製造した。結果を表2に示す。

#### 【0075】実施例7

ポリアミド溶液の温度、非溶媒の温度、水の温度を5℃に保持したほかは、実施例3と同様にしてポリアミド粒子を製造した。比較的小さな多孔球状粒子が得られた。結果を表2に示す。

#### 【0076】実施例8

均一な溶液が形成されるまでの期間、攪拌方法を、Vブレンダーによる方法に換えたほかは実施例3と同様にしてポリアミド粒子を製造した。比較的大きな多孔質球状粒子が得られた。電子顕微鏡写真を図2に示す。結果を表2に示す。

#### 【0077】

#### 【表1】

		ポリアミド		溶媒組成(重量%)			温度 ℃	攪拌方法	
		種類	濃度 重量%	(A) 溶媒	(B) メタノール	(C) 水			
実 施 例	1	ポリアミド6	1	m-クレゾール	10.5	78.9	10.5	25	マグネチックスターラー
	2	ポリアミド6	1	m-クレゾール	15.0	75.0	10.0	25	マグネチックスターラー
	3	ポリアミド6	5	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	25	マグネチックスターラー
	4	ポリアミド6	2	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	50	マグネチックスターラー
	5	ポリアミド6G	1	m-クレゾール	29.4	41.2	29.4	25	マグネチックスターラー
	6	ポリアミド6	5	ギ酸	14.3	71.4	14.3	25	マグネチックスターラー
	7	ポリアミド6	5	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	5	マグネチックスターラー
	8	ポリアミド6	5	m-クレゾール	14.3	71.4	14.3	25	Vブレンダー
比 較 例	1	ポリアミド6	1	m-クレゾール	30.0	70.0	0.0	25	マグネチックスターラー
	2	ポリアミド6	1	m-クレゾール	50.0	0.0	50.0	25	マグネチックスターラー
	3	ポリアミド6	1	m-クレゾール	60.0	20.0	20.0	25	マグネチックスターラー
	4	ポリアミド6	1	m-クレゾール	22.2	55.6	22.2	25	マグネチックスターラー

#### 【0078】

#### 【表2】



	ポリマー の形態	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )		PDI	比表面積 $\text{m}^2/\text{kg}$	RI	平均 細孔径 $\mu\text{m}$	結晶 化度 %	かさ 密度 $\text{g}/\text{cm}^3$
		数平均	体積平均						
実 施 例	1 球状粒子	9.21	9.76	1.06	9800	17.8	—	58	0.22
	2 球状粒子	10.02	10.56	1.05	9600	18.9	—	—	0.21
	3 球状粒子	7.81	8.44	1.08	10800	16.6	0.04	56	0.25
	4 球状粒子	8.14	8.73	1.07	10800	17.3	—	—	0.25
	5 球状粒子	3.70	4.20	1.14	12100	8.8	—	59	—
	6 球状粒子	7.82	8.45	1.08	10700	16.5	—	—	0.22
	7 球状粒子	3.67	4.01	1.09	13100	9.5	—	—	0.20
	8 球状粒子	19.6	20.7	1.06	15100	58.2	0.02	57	0.26
比 較 例	1 フィルム状	—	—	—	—	—	—	—	—
	2 —	—	—	—	—	—	—	—	—
	3 —	—	—	—	—	—	—	—	—
	4 鼓状粒子	—	—	—	—	—	—	—	—

## 【0079】

【発明の効果】本発明のポリアミド多孔質球状粒子は、同じ粒径の球状粒子よりも表面積が大きく、特定の平均細孔径、粒子径分布、多孔度を有している。また、内部構造は高結晶化度のポリアミドから成り立っており、熱的安定性にも優れており、各種触媒の担持体、電子写真のトナー、表示機器などの電子材料、クロマトグラフィ 20

一、吸着材など食品工業、医療分野などの機能性粒子として供給できる。

【図面の簡単な説明】

\* 【図1】図1は、本発明の実施例3で得られたポリアミド多孔質粒子の粒子形状を示す図面に代える電子顕微鏡写真である。

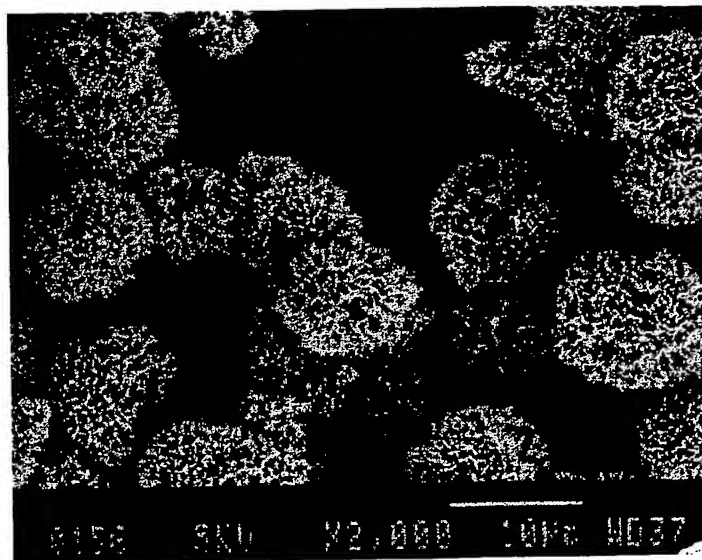
【図2】図2は、本発明の実施例8で得られたポリアミド多孔質粒子の粒子形状を示す図面に代える電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明の実施例3で得られたポリアミド多孔質粒子の数粒子径分布を示す図である。

【図4】図4は、本発明の実施例3で得られたポリアミド多孔質粒子の体積粒子径分布を示す図である。

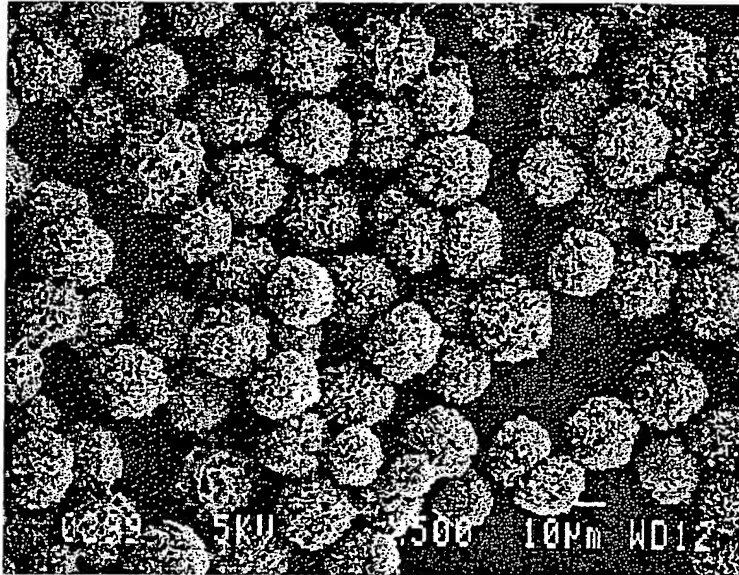
\*

【図1】

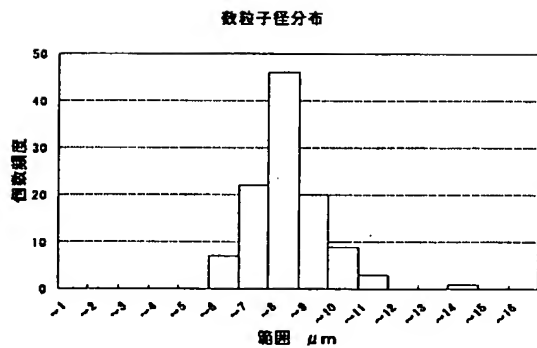




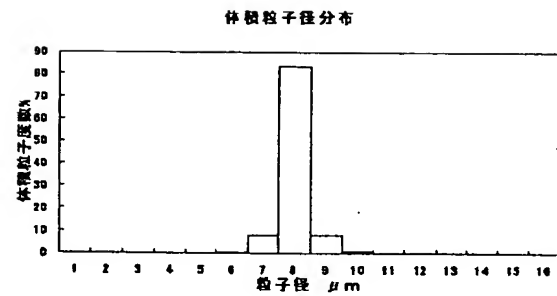
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浅野 之彦  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4F074 AA71 AC16 AD04 AD09 CB31  
CB33 CB34 CB44 CB45 DA03  
DA24 DA59

\_\_\_\_\_

1000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

